

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-279108

(43)Date of publication of application : 26.10.1993

(51)Int.Cl.

C04B 35/00  
C04B 35/00

(21)Application number : 04-106059

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 31.03.1992

(72)Inventor : KONO TOSHIRO  
MAEDA YASUTAKA

## (54) PRODUCTION OF CERAMIC GREEN SHEET FOR LAMINATE

## (57)Abstract

PURPOSE: To improve yield of the objective ceramic green sheet by adding a binder, a plasticizer, a dispersant, a solvent and a specific amount of hot melt adhesive to ceramic powder to prepare slurry and forming a ceramic green sheet from the slurry.

CONSTITUTION: Prescribed amounts of a binder such as PVA, a plasticizer such as dioctyl phthalate, a dispersant such as glycerin and a solvent such as toluene/ethanol mixed solvent is added and mixed with ceramic powder such as BaTiO<sub>3</sub> to give a slurry-like material. Further, the slurry-like material is blended with 0.2-1.0wt.% (based on the solid content) hot melt adhesive such as a modified rosin to prepare slurry. Then the slurry is formed into a ceramic green sheet by doctor blade method, etc., and the sheet is dried to provide the objective ceramic green sheet for laminate having excellent flexibility and adhesion.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-279108

(43)公開日 平成5年(1993)10月26日

(51)IntCl <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/00	G	8924-4G		
	1 0 8	8924-4G		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-106059

(22)出願日 平成4年(1992)3月31日

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72)発明者 河野 敏郎

新潟県南魚沼郡大和町浦佐972番地 三菱

マテリアル株式会社セラミックス研究所浦  
佐分室内

(72)発明者 前田 保隆

新潟県南魚沼郡大和町浦佐972番地 三菱

マテリアル株式会社セラミックス研究所浦  
佐分室内

(74)代理人 弁理士 須田 正義

(54)【発明の名称】 積層用セラミックグリーンシートの製造方法

(57)【要約】

【目的】 積層グリーン体を加圧一体化したときに内部歪みを生じず、かつ焼成したときにデラミネーションを生じさせない。

【構成】 セラミック粉体に少なくともバインダと可塑性剤と分散剤と溶剤とを加えてスラリーに調製し、スラリーをシート成形してセラミックグリーンシートにする積層用セラミックグリーンシートの製造方法に関し、スラリーにロジンのようなホットメルト接着剤を好ましくはスラリー固形分に対して0.2～1.0重量%含む。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック粉体に少なくともバインダと可塑剤と分散剤と溶剤とを加えてスラリーに調製し、前記スラリーをシート成形してセラミックグリーンシートにする積層用セラミックグリーンシートの製造方法において、

前記スラリーにホットメルト接着剤を含むことを特徴とする積層用セラミックグリーンシートの製造方法。

【請求項2】 ホットメルト接着剤がスラリーの固形分に対して0.2～1.0重量%含まれる請求項1記載の積層用セラミックグリーンシートの製造方法。

【請求項3】 ホットメルト接着剤がロジンである請求項1記載の積層用セラミックグリーンシートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、積層セラミックコンデンサ、多層印刷配線基板、積層バリスタ、積層圧電素子、積層チップインダクタ等の積層セラミック電子部品を作るための積層用セラミックグリーンシートの製造方法に関する。更に詳しくは金属電極が付与された後、積層されるセラミックグリーンシートの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】この種のセラミックグリーンシートは、白金、パラジウム、銀等の貴金属の電極、又は銅、ニッケル等の卑金属の電極が付与されて積層一体化された後、焼成されて積層セラミック電子部品の素体となる。これらのセラミックシートは、セラミック粉体にバインダと可塑剤と分散剤等とを加え、この混合物を有機溶剤とともにボールミル、サンドミル等で混合分散してセラミックスラリーを得た後、このスラリーをドクターブレード法、リバースコート法等でシート成形し、乾燥することにより作られる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】一般にセラミックグリーンシートに電極を印刷等により付与した後、積層すると電極付与部分と電極を付与しない部分とでは電極の厚さの分だけ積層体の厚さが異なる。このような積層体を加圧して一体化すると積層体の内部に歪みを生じることが避けがたく、特に電極を付与していないセラミック層のみの部分では密度が低くなり、その後の焼成工程でクラックやデラミネーション（内部剥離）を生じ易い不都合があった。またバインダーとしての樹脂、可塑剤、及び分散剤で構成される従来のセラミックグリーンシートは、グリーンシート同士の接合について十分考慮されていない。従来のグリーンシートを多数積層した積層グリーン体を確実に圧着しようとして、加圧工程で、温度、圧力を過大にすると積層グリーン体に変形する。従来、積層グリーン体に圧縮変形を起こさせないように、最適

な加圧条件を追求していたが、これだけでは問題解決にはならず、別の観点からの改善が望まれていた。本発明の目的は、積層グリーン体を加圧一体化したときに内部歪みを生じず、かつ焼成したときにデラミネーションを生じさせない積層用セラミックグリーンシートの製造方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の問題点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、セラミックグリーンシート自体に高温接着性能を付与することにより、常温での取扱いに支障を来すことなく、グリーンシート同士の接合性を向上できることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は、セラミック粉体に少なくともバインダと可塑剤と分散剤と溶剤とを加えてスラリーに調製し、スラリーをシート成形してセラミックグリーンシートにする積層用セラミックグリーンシートの製造方法において、スラリーにホットメルト接着剤を含むことを特徴とする。

【0005】以下、本発明を詳述する。一般に接着剤には、溶剤等の希釈剤が蒸発し固化して接着作用を発揮するものや、瞬間接着剤やエポキシ接着剤のように、反応固化して接着作用を発揮するものがある。これに対して本発明のホットメルト接着剤は、熱により溶融液化してぬれやすくなり、冷却により固化して接着性を発揮する熱可塑性高分子化合物含有物である。本発明のホットメルト接着剤は熱可塑性高分子化合物だけで構成してもよいし、これに少量の可塑剤、粘着付与剤(tackifier)、充填剤、酸化防止剤等を添加してもよい。熱可塑性高分子化合物としては、ロジン、変性ロジン、石油樹脂の非結晶性物質が挙げられるが、特にロジンが好ましい。本発明のホットメルト接着剤はスラリーの固形分に対して0.2～1.0重量%含むことが好ましい。0.2重量%未満であるとグリーンシートの高温接着性能に乏しく、一方1.0重量%を超えるとシートの可撓性が劣り、シートのハンドリング時破損する恐れがあるので好ましくない。

【0006】バインダとしては、エチルセルローズ、PVA、PVBのアクリル系高分子化合物が挙げられ、可塑剤としては、ポリエチレングリコール、フタル酸エステルが挙げられる。また分散剤としては、グリセリン、オレイン酸エチル、モノオレイン酸グリセリンが挙げられ、溶剤としては、アセトン、トルエン、MEK、エチルアルコール、水が挙げられる。

## 【0007】

【作用】原料のセラミックスラリーにホットメルト接着剤を添加することにより、積層グリーン体の圧着時にホットメルト接着剤が溶融して各層が完全に接合する。各層が接合性を保持しているため、圧着した積層グリーン体の電極付与部分と電極を付与していない部分とに厚さの差が生じても、焼成後のセラミック素体の内部にはデ

ラミネーションを生じない。また常温でのセラミックグリーンシートへの金属電極付与作業やセラミックグリーンシートのハンドリングにはホットメルト接着剤は接着性に乏しいため支障を来さない。具体的には、金属電極付与時にはこの接着剤は溶解しておらず、セラミックグリーンシートの積層時に接着剤はシートの端部より滲みだすこともない。

#### 【0008】

【実施例】次に、本発明の実施例を説明する。本発明はこの実施例に限定されるものではない。セラミック粉体としてBaTiO<sub>3</sub>系セラミック材料100重量%、PVB6.5重量%、可塑剤DOP(Dioctyl Phosphate)4.0重量%、分散剤0.2重量%、溶剤トルエン27.2重量%、エタノール6.8重量%をボールミルに投入し、20時間回転させスラリーを得た。このスラリーを共通のベース原料として、ホットメルト接着剤であるロジンの添加量を表1のように変化させ、ドクターブレード法により30μm厚のセラミックグリーンシートを各々作製した。作製した各シートについて、シート可撓性(柔軟性)、密着性、デラミネーションの発生を測定した。その結果を表1に示す。

\*

\*【0009】各測定方法は下記の通りである。

#### (a) シート可撓性(柔軟性)

セラミックグリーンシートを二つ折りにした時の割れ発生の状態を観察し、割れが全くないのを○、折れ目に一部キズが有るものを△、折れ目が完全に割れたものを×とした。

#### (b) 密着性

セラミックグリーンシート10枚を70℃で50Kg/cm<sup>2</sup>の圧力を1分間加えた後の剥離状態で評価し、全面的に密着しているものを○、部分的に剥離しているものを△、完全に剥離しているものを×とした。

#### (c) デラミネーション

3.2×1.6タイプの積層セラミックコンデンサになって、得られたセラミックグリーンシート30枚の各表面に内部電極としてPdペーストを印刷し、30枚のグリーンシートを積層した。この積層グリーン体を静水圧プレスにより加圧し、チップ状に切断した後、焼成した。得られた試料の内部断面を研磨してデラミネーションの発生を調べた。

#### 【0010】

【表1】

	配合例 A	配合例 B	配合例 C	配合例 D	配合例 E	配合例 F	配合例 G
ロジン添加量 (wt%)	0	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0	1.2
シートの可撓性	○	○	○	○	○	○	△
密着性	×	△	○	○	○	○	○
デラミネーションの発生個数	2/20	1/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20

【0011】表1からロジンの添加量が0.2～1.0重量%の配合例C～Fが全ての項目を満足していた。

#### 【0012】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば原料のセラミックスラリーにホットメルト接着剤を添加して、セラミックグリーンシートに高温接着性能を付与す

ることにより、常温状態ではセラミックグリーンシートに良好な可撓性を与えるとともに高温、高圧でシートを一体化する圧着工程では接着性を発揮する。この結果、積層グリーン体を加圧一体化したときに内部歪みや接着不良を生じず、かつ焼成工程でデラミネーションを生じないセラミックグリーンシートを製造することができ

る。本発明の積層用セラミックグリーンシートの製造方法は、積層グリーン体の歩留りを向上させ、安定してセ

ラミック素体を製造できるため、積層セラミック電子部品の分野に大いに貢献することができる。

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-279108

(43)Date of publication of application : 26.10.1993

---

(51)Int.Cl. C04B 35/00  
C04B 35/00

---

(21)Application number : 04-106059

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 31.03.1992

(72)Inventor : KONO TOSHIRO  
MAEDA YASUTAKA

---

## (54) PRODUCTION OF CERAMIC GREEN SHEET FOR LAMINATE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve yield of the objective ceramic green sheet by adding a binder, a plasticizer, a dispersant, a solvent and a specific amount of hot melt adhesive to ceramic powder to prepare slurry and forming a ceramic green sheet from the slurry.

**CONSTITUTION:** Prescribed amounts of a binder such as PVA, a plasticizer such as dioctyl phthalate, a dispersant such as glycerin and a solvent such as toluene/ethanol mixed solvent is added and mixed with ceramic powder such as BaTiO<sub>3</sub> to give a slurry-like material. Further, the slurry-like material is blended with 0.2-1.0wt.% (based on the solid content) hot melt adhesive such as a modified rosin to prepare slurry. Then the slurry is formed into a ceramic green sheet by doctor blade method, etc., and the sheet is dried to provide the objective ceramic green sheet for laminate having excellent flexibility and adhesion.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the ceramic green sheet for laminatings characterized by including hot melt adhesive in said slurry in the manufacture approach of the ceramic green sheet for laminatings which adds a binder, a plasticizer, a dispersant, and a solvent to ceramic powder at least, prepares to a slurry, carries out sheet forming of said slurry, and is used as a ceramic green sheet.

[Claim 2] The manufacture approach of the ceramic green sheet for laminatings according to claim 1 that hot melt adhesive is contained 0.2 to 1.0% of the weight to the solid content of a slurry.

[Claim 3] The manufacture approach of the ceramic green sheet for laminatings according to claim 1 that hot melt adhesive is rosin.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Industrial Application]** This invention relates to the manufacture approach of the ceramic green sheet for laminatings for making laminating ceramic electronic parts, such as a stacked type ceramic condenser, a multilayer printed circuit board, a laminating varistor, a laminating piezoelectric device, and a laminating chip inductor. Furthermore, after a metal electrode is given in detail, it is related with the manufacture approach of the ceramic green sheet by which a laminating is carried out.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** After the laminating unification of the electrode of base metal, such as an electrode of noble metals, such as platinum, palladium, and silver, or copper, and nickel, is given and carried out, this kind of ceramic green sheet is calcinated, and serves as an element assembly of laminating ceramic electronic parts. These ceramic sheets add a binder, a plasticizer, a dispersant, etc. to ceramic powder, after carrying out mixed distribution of this mixture by the ball mill, a sand mill, etc. with an organic solvent and obtaining a ceramic slurry, carry out sheet forming of this slurry by the doctor blade method, the reverse coater method, etc., and are made by drying.

**[0003]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** After printing etc. generally gives an electrode to a ceramic green sheet, when a laminating is carried out, as for an electrode grant part, only the part of the thickness of an electrode differs in the thickness of a layered product from the part which does not give an electrode. Having been hard to avoid producing distortion inside a layered product, and in the part of only the ceramic layer which has not given especially the electrode, the consistency's having become low and having unarranged [ which is easy to produce a crack and delamination (internal exfoliation) at a subsequent baking process ], when such a layered product was pressurized and it unified. Moreover, the conventional ceramic green sheet which consists of resin as a binder, a plasticizer, and a dispersant is not enough taken into consideration about junction of green sheets. It is going to stick certainly by pressure the laminating Green object which carried out the laminating of many conventional green sheets, and if temperature and a pressure are made excessive at a pressurization process, a laminating Green object will deform. Although the optimal pressurization conditions were pursued so that a laminating Green object might not be made to cause a compression set conventionally, only now, it did not become a problem solving but an improvement from another viewpoint was desired. The purpose of this invention does not produce internal distortion, when the pressurization unification of the laminating Green object is carried out, and when it calcinates, it is to offer the manufacture approach of the ceramic green sheet for laminatings of not producing delamination.

**[0004]**

**[Means for Solving the Problem]** this invention persons reached [ that the junction nature of green sheets can be improved and ] a header and this invention, without causing trouble to the handling by ordinary temperature by giving elevated-temperature adhesive property ability to the ceramic green sheet itself, as a result of repeating examination wholeheartedly that the above-mentioned trouble should be solved. That is, this invention is characterized by including hot melt adhesive in a slurry in the manufacture approach of the ceramic green sheet for laminatings which adds a binder, a plasticizer, a dispersant, and a solvent to ceramic powder at least, prepares to a slurry, carries out sheet forming of the slurry, and is used as a ceramic green sheet.

**[0005]** Hereafter, this invention is explained in full detail. Generally there are some which carry out reaction solidification and demonstrate an adhesion operation in adhesives like the thing, instantaneous adhesive, and



epoxy adhesive which diluents, such as a solvent, evaporate and solidify and demonstrate an adhesion operation. On the other hand, the hot melt adhesive of this invention is a thermoplastic high-molecular-compound inclusion which carries out melting liquefaction with heat, becomes easy to wet wet, solidifies by cooling, and demonstrates an adhesive property. The hot melt adhesive of this invention may be constituted only from a thermoplastic high molecular compound, and may add a little plasticizer, a tackifier (tackifier), a bulking agent, an antioxidant, etc. to this. As a thermoplastic high molecular compound, although the amorphous substance of rosin, denaturation rosin, and petroleum resin is mentioned, especially rosin is desirable. As for the hot melt adhesive of this invention, it is desirable to contain 0.2 to 1.0% of the weight to the solid content of a slurry. It is deficient in the elevated-temperature adhesive property ability of a green sheet in it being less than 0.2 % of the weight, and since there is a possibility of the flexibility of a sheet being inferior and damaging at the time of handling of a sheet when it, on the other hand, exceeds 1.0 % of the weight, it is not desirable.

[0006] As a binder, ethyl cellulose and the acrylic high molecular compound of PVA and PVB are mentioned, and a polyethylene glycol and FUTARU acid ester are mentioned as a plasticizer. Moreover, as a dispersant, a glycerol, ethyl oleate, and a mono-oleic acid glycerol are mentioned, and an acetone, toluene, MEK, ethyl alcohol, and water are mentioned as a solvent.

[0007]

[Function] By adding hot melt adhesive to the ceramic slurry of a raw material, at the time of sticking by pressure of a laminating Green object, hot melt adhesive fuses and each class joins completely. Since each class holds junction nature, even if the difference of thickness arises into the electrode grant part of the laminating Green object stuck by pressure, and the part which has not given the electrode, delamination is not produced inside the ceramic element assembly after baking. Moreover, since hot melt adhesive is lacking in an adhesive property, trouble is caused to neither the metal-electrode grant activity to the ceramic green sheet in ordinary temperature, nor handling of a ceramic green sheet. These adhesives are not fused at the time of metal-electrode grant, and, specifically, adhesives do not ooze out from the edge of a sheet at the time of the laminating of a ceramic green sheet.

[0008]

[Example] Next, the example of this invention is explained. This invention is not limited to this example. Supplied 100 % of the weight of BaTiO<sub>3</sub> system ceramic ingredients, 6.5 % of the weight of PVB(s), 4.0 % of the weight of plasticizers DOP (Dioctyl Phosphate), 0.2 % of the weight of dispersants, 27.2 % of the weight of solvent toluene, and 6.8 % of the weight of ethanol to the ball mill as ceramic powder, it was made to rotate for 20 hours, and the slurry was obtained. The addition of the rosin which is hot melt adhesive considering this slurry as a common base raw material was changed as shown in Table 1, and the ceramic green sheet of 30-micrometer thickness was respectively produced with the doctor blade method. About each produced sheet, generating of sheet flexibility (flexibility), adhesion, and delamination was measured. The result is shown in Table 1.

[0009] Each measuring method is as follows.

(a) Sheet flexibility (flexibility)

The condition of crack generating when folding a ceramic green sheet in two was observed, and that into which \*\* and a crease were completely divided in what has [ that there is no crack and ] a crack in O and a crease in part was made into x.

(b) The desquamative state after applying 50kg /of pressures of 2 for 1 minute cm at 70 degrees C estimated ten adhesion ceramic green sheets, O and the thing which has exfoliated partially were made into \*\*, and what has exfoliated completely was made into x for what is stuck extensively.

(c) It learned from the stacked type ceramic condenser of 3.2xdelamination 1.6 types, Pd paste was printed as an internal electrode on each front face of 30 obtained ceramic green sheets, and the laminating of the green sheet of 30 sheets was carried out. It calcinated, after pressurizing this laminating Green object with a hydrostatic-pressure press and cutting in the shape of a chip. The internal cross section of the obtained sample was ground and generating of delamination was investigated.

[0010]

[Table 1]

	配 合 例 A	配 合 例 B	配 合 例 C	配 合 例 D	配 合 例 E	配 合 例 F	配 合 例 G
ロジン添加量 (wt%)	0	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0	1.2
シートの可撓性	○	○	○	○	○	○	△
密着性	×	△	○	○	○	○	○
デラミネーションの 発生個数	2/20	1/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20

[0011] Example C-F of combination whose addition of rosin is 0.2 - 1.0 % of the weight had satisfied all the items from Table 1.

[0012]

[Effect of the Invention] As stated above, while giving good flexibility to a ceramic green sheet in the state of ordinary temperature by adding hot melt adhesive to the ceramic slurry of a raw material, and giving elevated-temperature adhesive property ability to a ceramic green sheet according to this invention, an adhesive property is demonstrated at the sticking-by-pressure process which unifies a sheet with an elevated temperature and high pressure. Consequently, the ceramic green sheet which produces neither internal distortion nor an adhesive agent when the pressurization unification of the laminating Green object is carried out, and does not produce delamination at a baking process can be manufactured. The manufacture approach of the ceramic green sheet for laminatings of this invention raises the yield of a laminating Green object, and since it is stabilized and a ceramic element assembly can be manufactured, it can greatly contribute to the field of laminating ceramic electronic parts.

---

[Translation done.]

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**